

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 04197634 A

(43) Date of publication of application: 17.07.1992

(51) Int. Cl. B32B 27/36

B29C 49/22, B65D 1/09, C08L 67/02

// B29K 67:00, B29L 22:00

(21) Application number: 02328301

(22) Date of filing: 28.11.1990

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: HOSOKAWA YASUTOKU

SUZUKI FUMITO

AMIYA TSUYOSHI

YASUDA YUTAKA

**(54) MULTI-LAYER PLASTIC VESSEL AND ITS
MANUFACTURE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a uniform vessel which possesses transparency and is superior in barrier properties to gas, steam and ultraviolet rays, by a method wherein the title vessel is comprised of at least two layers of thermoplastic polyester of ethylene terephthalate and a thermoplastic polyesterblend layer.

CONSTITUTION: A multi-layer plastic vessel is constituted of at least two layers of a thermoplastic polyester

layer (layer A) at least 80mol% of which is ethylene terephthalate as a repeating unit and a thermoplastic polyesterblend layer (layer B) consisting essentially of thermoplastic polyester (a) at least 70mol% of which is ethylene isophthalate as a repeating unit and thermoplastic polyester (b) at least 80mol% of which is ethylene naphthalate as a repeating unit. Then to manufacture this multi-layer plastic vessel, a preform comprised of at least two layers A, B is molded by injection molding and the title vessel is obtained by performing orientation blow molding in at least a uniaxial direction within a temperature range of 80-120°C.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japlo

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 平4-197634

⑤ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成4年(1992)7月17日
 B 32 B 27/36 7016-4F
 B 29 C 49/22 2126-4F
 B 65 D 1/09
 C 08 L 67/02 L P D 8933-4 J
 // B 29 K 67:00 4F
 B 29 L 22:00 6671-3E B 65 D 1/00 B
 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 多層プラスチック容器及びその製造方法

⑮ 特 願 平2-328301

⑯ 出 願 平2(1990)11月28日

⑰ 発 明 者 細 川 泰 徳 和歌山県和歌山市西浜1450
 ⑰ 発 明 者 鈴 木 文 人 和歌山県和歌山市西浜1130 花王星和寮
 ⑰ 発 明 者 網 屋 毅 之 和歌山県和歌山市舟津町2丁目11-3
 ⑰ 発 明 者 安 田 裕 大阪府貝塚市津田北町9-18
 ⑰ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
 ⑰ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

多層プラスチック容器及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1 繰り返し単位として80モル%以上がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル(ア層)と、繰り返し単位として70モル%以上がエチレンイソフタレートである熱可塑性ポリエステル(α)と繰り返し単位として80モル%以上がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(β)とを必須成分とする熱可塑性ポリエステルブレンド層(B層)の少なくとも2層からなる多層プラスチック容器。

2 B層における熱可塑性ポリエステル(α)と熱可塑性ポリエステル(β)とのブレンド比が、(α):(β)=99~5:1~95(重量比)である請求項1記載の多層プラスチック容器。

3 繰り返し単位として80モル%以上がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエス

テルの層(A層)と、繰り返し単位として70モル%以上がエチレンイソフタレートである熱可塑性ポリエステル(α)と繰り返し単位として80モル%以上がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(β)とを必須成分とする熱可塑性ポリエステルブレンド層(B層)の少なくとも2層からなるプリフォームを射出成形により成形し、これを80~120℃の温度範囲で少なくとも1軸方向に延伸吹き込み成形する事を特徴とする多層プラスチック容器の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、肉厚が均一で、透明性を有し、酸素、炭酸ガス等のガスあるいは水蒸気に対するバリアー性、及び紫外線に対するバリアー性の優れた多層プラスチック容器及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

透明性を有し、酸素、炭酸ガス等のガスや水

蒸気に対するバリアー性、及び紫外線に対するバリアー性の優れたプラスチック材料として最近ポリエチレンナフタレート(PEN)が注目されている。PENは、酸素等のガス、水蒸気に対するバリアー性はポリエチレンテレフタレート(PET)の4～5倍程度であり、PETでは遮断できない320～380nm領域の紫外線を遮断することもできる。また、延伸性についてはPETと同様の性質があり、PETと同様に2軸延伸ブロー成形で強度の強い容器を作ることができる。

しかしながら、PENは原料の2,6-ナフタレンジカルボン酸または2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルの製造工程が複雑な為に非常に高価であり、例えば汎用の食品包装容器にはPEN単体では使用しにくい。従って、PENの性能を落とすことなく安価に容器を作ることができればメリットは大きい。

その解決策の1つとして、PENを用いた多層成形があげられ、例えば、特開昭61-279553号公報にはPET/PENの多層中空成形体及びその

製造方法が記載されている。しかし、最適延伸温度はPETが80～120℃、PENが120～160℃付近とずれがあり、均一に多層のブリフォームを延伸成形させにくいという問題点があった。(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、繰返し単位として80モル%以上がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル層(A層)と、繰返し単位として70モル%以上がエチレンイソフタレートである熱可塑性ポリエステル(a)、繰返し単位として80モル%以上がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(b)とを必須成分とする熱可塑性ポリエステルブレンド層(B層)の少なくとも2層からなる多層プラスチック容器が、透明性を有し、酸素等のガス、水蒸気に対するバリアー性、及び紫外線に対するバリアー性に優れ、さらに偏肉のない均一な容器を成形しやすいことがわかり、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、繰返し単位として80モル

%以上がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステルの層(A層)と、繰返し単位として70モル%以上がエチレンイソフタレートである熱可塑性ポリエステル(a)と繰返し単位として80モル%以上がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(b)とを必須成分とする熱可塑性ポリエステルブレンド層(B層)の少なくとも2層からなる多層プラスチック容器、及びこの多層プラスチック容器を製造する方法であって、A層とB層の少なくとも2層からなるブリフォームを射出成形により成形し、これを80～120℃の温度範囲で少なくとも1軸方向に延伸吹き込み成形する事を特徴とする多層プラスチック容器の製造方法を提供するものである。

本発明でA層の成分として使用される繰返し単位として80モル%以上のエチレンテレフタレート単位を含有する熱可塑性ポリエステルは、他に20モル%未満の範囲で他のエステル繰返し単位を含有してもよい。

テレフタル酸以外のジカルボン酸成分として1,5-、1,6-、1,7-、2,6-、2,7-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジプロモイソフタル酸、ナトリウム-スルホイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、フェニレンジオキシジ酢酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ピペリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカジオン酸、ドデカジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸の単独または2種以上の混合物が挙げられる。

また、エチレングリコール以外のジオール成分としては、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、

ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式グリコール、*o*,*m*,*p*-キシレングリコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の芳香族グリコールの単独または2種以上の混合物が挙げられる。

さらにグリコール酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸、ハイドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシジフェニルエーテル等のジフェノールを共重合してもよい。

本発明で使用する繰り返し単位として80モル%以上がエチレンテレフタレート単位である熱可塑性ポリエステル（フェノール/テトラクロロエタン；重量比6/4、25℃）は0.5dl/g以上が好ましい。0.5dl/g以下であれば得られた多層容器の力学的特性の低下を招き好ましくない。

本発明のB層の(a)成分として使用され得る繰り返し単位として70モル%以上のエチレンイ

ル、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式グリコール、*o*,*m*,*p*-キシレングリコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の芳香族グリコールの単独または2種以上の混合物が挙げられる。

さらにグリコール酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸、ハイドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシジフェニルエーテル等のジフェノールを共重合してもよい。

本発明で使用する繰り返し単位として70モル%以上がエチレンイソフタレート単位である熱可塑性ポリエステルの極限粘度（フェノール/テトラクロロエタン；重量比6/4、25℃）は0.4dl/g以上が好ましい。0.4dl/g以下であれば得られた多層容器の力学的特性の低下を

ソフタレート単位を含有する熱可塑性ポリエステルは、他に30モル%未満の範囲で他のエステル繰り返し単位を含有してもよい。イソフタル酸以外のジカルボン酸成分として1,5-、1,6-、1,7-、2,6-、2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジプロモイソフタル酸、ナトリウム-スルホイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、フェニレンジオキシジ酢酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ピペリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカジオン酸、ドデカジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸の単独または2種以上の混合物が挙げられる。

また、エチレングリコール以外のジオール成分としては、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコー

招き好ましくない。

本発明のB層の(b)成分として使用される繰り返し単位として80モル%以上がエチレンナフタレート単位を含有する熱可塑性ポリエステルは、他のジカルボン酸成分として20モル%未満の範囲で2,6-ナフタレンジカルボン酸の異性体である1,5-、1,6-、1,7-、2,6-、2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジプロモイソフタル酸、ナトリウム-スルホイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、フェニレンジオキシジ酢酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ピペリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカジオン酸、ドデカジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸の単独または2種以上の混合物を加えても良い。

また、エチレングリコール以外のジオール成分としては、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環式グリコール、*o*, *m*, *p*-キシレングリコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の芳香族グリコールの単独または2種以上の混合物が挙げられる。

さらにグリコール酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシジフェニルエーテル等のジフェノールを共重合してもよい。

本発明で使用される繰り返し単位として80モル%以上がエチレンナフタレート単位である熱可塑性ポリエステル(ア)の極限粘度(フェノール/

テトラクロロエタン; 重量比6/4、25℃)は0.3dl/g以上が好ましい。0.3dl/g以下であれば得られた多層容器の力学的特性の低下を招き好ましくない。

B層のブレンド比率、即ち繰り返し単位として70モル%以上がエチレンイソフタレートである熱可塑性ポリエステル(ア)、繰り返し単位として80モル%以上がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(ブ)のブレンド比率は下記重量比であることが好ましい。

アとブの重量比; 99~5:1~95

繰り返し単位として80モル%以上がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(ブ)の重量比が1%以下であれば、紫外線に対するバリアー性に対する効果が小さく、重量比が95%以上であればブレンド層の最適延伸温度が120℃以上になり、A層の最適延伸温度(80~120℃)からずれ、肉厚の均一な多層容器を成形することが難しくなり、好ましくない。

本発明において、B層は上記繰り返し単位と

して70モル%以上がエチレンイソフタレートである熱可塑性ポリエステル(ア)及び繰り返し単位として80モル%以上がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(ブ)とを必須成分とし、これら以外の熱可塑性ポリエステルを含むしてもよい熱可塑性ポリエステルブレンド層である。

上記(ア)及び(ブ)以外の熱可塑性ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート系のものが挙げられる。

これら(ア)及び(ブ)以外の熱可塑性ポリエステルのブレンド量はB層の樹脂全体の0~30重量%が好ましい。

B層の樹脂をブレンドする方法としては、あらかじめ熔融ブレンドしても、成形機のホッパーでドライブレンドするだけでもよい。あらかじめ熔融ブレンドする場合には例えば一軸押出機、二軸押出機、オープンロール、ニーダー、ミキサー等いずれも採用することができる。

熔融ブレンドする温度は使用するポリエステ

ルの種類によって異なるが、軟化温度+10℃~軟化温度+100℃の範囲が好ましい。

またA層とB層のいずれの層にも延伸性を損なわない程度に接着樹脂、着色剤、酸化安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤等を配合することができる。

多層プラスチック容器の構成としては、少なくともA層とB層の2層からなればよく、A層を外層としB層を内層とする2層構造、A層を内層としB層を外層とする2層構造、A層を最外層としB層を中間層とする3層構造、B層を最外層としA層を中間層とする3層構造が好ましく、さらにそれぞれの層間に接着層を設けることも可能である。

B層の重量割合は1~90重量%、特に5~60重量%が好ましい。

また容器の透明性、酸素、炭酸ガス等のガス、水蒸気のバリアー性を高めるには、少なくとも1軸方向に延伸成形することが好ましい。そのためには本発明の容器はA層とB層の少なくと

も2層からなるブリフォーム(予備成形体)を射出成形により成形し、これを80~120℃の温度範囲で少なくとも1軸方向に延伸吹き込み成形することにより製造される。

延伸温度が80℃以下であればA層とB層のいずれも弾性率が高く、均一に延伸させることができない。逆に120℃以上であればA層が結晶化し、この場合も均一に延伸させることができない。

(発明の効果)

本発明による多層プラスチック容器は、肉厚が均一で、透明性を有し、酸素、炭酸ガス等のガス、水蒸気に対するバリアー性、及び紫外線に対するバリアー性に優れており、特に食品包装容器として好適に利用することができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例はなんら本発明を限定するものではない。

尚、実施例及び比較例で行った試験方法は次

均値を乗じた値を水蒸気透過度(単位: $\text{g mm}/\text{m}^2 \text{ 24h}$)とした。

・紫外線透過性の測定

(株)島津製作所製、分光光度計UV-265FWを用いて容器から一部サンプルを切り取り、透過光の波長を調べた。

実施例1~3

熱可塑性ポリエステルとしてポリエチレンイソフタレート(極限粘度0.66dl/g)と、ポリエチレンナフタレート(極限粘度0.68dl/g)を重量比80:20で予め2軸押出機を用いブレンドして得られた樹脂を用い、ポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.75dl/g)が最外層と最内層でブレンド樹脂が中間層である外径27mm、長さ115mm、肉厚3mmの多層ブリフォームを射出成形で成形した。その時の成形条件はポリエチレンテレフタレート用射出成形機のシリンダー温度の設定値が260~280℃、ブレンド樹脂用射出成形機のシリンダー温度の設定値が260~290℃、金型の設定温度が20~40℃とした。

の通りである。

・容器の肉厚の均一性

容器の胴部について数ヶ所厚みを測定し、その平均値からのばらつき度合で評価した。

○……ばらつきの幅が平均値に対して5%未満

△……ばらつきの幅が平均値に対して5~50%

×……ばらつきの幅が平均値に対して50%以上

・容器の酸素透過性

ガスクロ工業(株)製ガス透過測定装置装置GPM250を用い、23℃、常圧における容器の酸素透過係数を測定した。種々の容器の測定値を比較するため、各容器の表面積値で除し、さらに各容器の肉厚の平均値を乗じた値を酸素透過係数(単位: $\text{cm}^2 \text{ mm}/\text{m}^2 \text{ 24h atm}$)とした。

・容器の水蒸気透過性

塩化カルシウムを入れ密栓した容器を40℃、相対湿度90%の室内に放置した。容器の重量を1日置きに測定し、1日当りの重量増加を求めた。種々の容器の測定値を比較するため、各容器の表面積値で除し、さらに各容器の肉厚の平

引続き100℃にて2軸延伸吹込成形を行い、容量600ml、胴部の径60mm、高さ220mm、口部の径27mmの円筒容器を成形した。成形機には日精エー・エス・ビー機械(株)製射出吹込成形機を用いた。各層の厚さの比が異なる3種の容器を成形し、実施例1~3とした。それぞれの容器の試験結果を表-1に示す。

実施例4

ブレンド樹脂の比率を重量比でポリエチレンイソフタレート(極限粘度0.66dl/g)とポリエチレンナフタレート(極限粘度0.68dl/g)の50:50にする以外は実施例1と同様に成形した。成形した容器の試験結果を表-1に示す。

実施例5

ブレンド樹脂の比率を重量比でポリエチレンイソフタレート(極限粘度0.66dl/g)とポリエチレンナフタレート(極限粘度0.68dl/g)の25:75にする以外は実施例1と同様に成形した。成形した容器の試験結果を表-1に示す。

実施例6

ブレンド樹脂の比率を重量比でポリエチレンテレフタレート／ポリエチレンイソフタレート(20:80)共重合体(極限粘度0.74dl/g)とポリエチレンナフタレート(極限粘度0.68dl/g)の80:20にする以外は実施例1と同様に成形した。成形した容器の試験結果を表-1に示す。

実施例7

ブレンド樹脂の比率を重量比でポリエチレンナフタレート／ポリエチレンイソフタレート(20:80)共重合体(極限粘度0.78dl/g)とポリエチレンナフタレート(極限粘度0.68dl/g)の80:20にする以外は、実施例1と同様に成形した。成形した容器の試験結果を表-1に示す。

比較例1～3

ブレンド樹脂の代わりにポリエチレンナフタレートのみを用いること以外は実施例1～3と同様に、ポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.75dl/g)を最外層、ポリエチレンナフタレート(極限粘度0.68dl/g)を中間層とし、各層の厚さの比が異なる3種の多層容器を成形した。

表-1の試験結果より、比較例の成形品と比較して、本発明による成形品のほうが容器の酸素透過性及び水蒸気透過性が優れていることが判る。

成形した容器の試験結果を表-1に示す。

比較例4

延伸温度を75℃にする以外は実施例1と同様に多層容器に成形した。成形した容器の試験結果を表-1に示す。

比較例5

延伸温度を130℃にする以外は実施例1と同様に多層容器を成形した。成形した容器の試験結果を表-1に示す。

比較例6

ポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.75dl/g)のみを用いる以外は実施例1と同様に行い、単層の容器を形成した。成形した容器の試験結果を表-1に示す。

表 - 1

	均一性	全厚みに対するブレンド層の厚み (%)	酸素透過係数 ($\text{cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2 \text{ 24h atm}$)	水蒸気透過度 ($\text{g mm} / \text{m}^2 \text{ 24h}$)	紫外線遮断性
実施例 1	○	21	2.8	0.62	380nm以下を遮断
実施例 2	○	28	2.3	0.56	"
実施例 3	○	35	2.1	0.54	"
実施例 4	○	21	2.9	0.65	"
実施例 5	○	21	2.8	0.65	"
実施例 6	○	21	3.0	0.66	"
実施例 7	○	21	2.8	0.64	"
比較例 1	△	21	2.9	0.64	"
比較例 2	△	28	2.5	0.58	"
比較例 3	△	35	2.3	0.54	"
比較例 4	×	成形性が悪く評価できず			
比較例 5	×	成形性が悪く評価できず			
比較例 6	○	—	4.5	0.94	320nm以下を遮断

出願人代理人 古 谷 肇

(外 3 名)

THIS PAGE BLANK (USPTO)